

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:

2003年6月5日(05.06.2003)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 03/046273 A1

(51) 国际分类号⁷: D06M 11/64, 11/58, 11/83, 23/00, C22B 11/00, D02G 3/44

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00427

(22) 国际申请日: 2002年6月18日(18.06.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 01129506.6 2001年6月22日(22.06.2001) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 朱红军(ZHU, Hongjun) [CN/CN]; 朱疆(ZHU, Li) [CN/CN]; 中国上海市天山西路350弄8号301室, Shanghai 200335 (CN)。

(74) 代理人: 北京纪凯知识产权代理有限公司(JEEKAI & PARTNERS); 中国北京市西城区宣武门西大街甲129号金隅大厦602室, Beijing 100031 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: ANTI-BACTERIAL TEXTILES FIXED WITH NONAGGLOMERATING NANOMETER SILVER AND METHODS OF MAKING THE SAME

(54) 发明名称: 防集聚纳米银抗菌纺织品及其制备方法

(57) Abstract: The present invention discloses anti-bacterial textiles fixed with nonagglomerating nanometer silver, and methods of making the same. The textiles are textile materials of animal, vegetable, or synthetic fibres, of which, between the fibre units and on the surfaces of the fibres are fixed firmly nonagglomerated superfine silver particles, which are size of 1-100 nm. The superfine silver particle has surface layer of silver oxide thickened 1-8 nm, and core of metal silver. The anti-bacterial textiles of present invention have remarkably antibactericidal function and broad-spectrum antiseptic capability. Moreover, the textiles are innocuous, nonirritating, non-allergic, and have no drugresistance. The antibacterial efficacy becomes stronger as the textiles come in to contact with water. They are suitable for the uses of medical treatment or health protection.

(57) 摘要

本发明公开了一种防集聚纳米银抗菌纺织品及其生产方法。该纺织品是在天然动、植物或合成纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银, 其粒径为 1~100 纳米, 该超微粒银的表层为 1~8 纳米的氧化银, 核心为元素银。本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品具有显著的抗菌能力和广谱抗菌性, 且无毒性、无刺激性、无过敏性和无耐药性, 遇水抗菌力更强, 可用作医用、保健抗菌的功能性织物。

WO 03/046273 A1

防集聚纳米银抗菌纺织品及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及一种抗菌纺织品及其制备方法，具体地说，涉及一种含纳米银的抗菌纺织品及其制备方法，该纺织品是含有纳米银的机织物、针织物、无纺布物或纱线，其具有广谱抗菌性能。更具体地说，本发明涉及一种用防集聚技术制备的含防集聚纳米银的抗菌纺织品。

10 背景技术

众所周知，纳米技术是以 1~100 纳米粒径的物质作为研制和研究对象的新学科，它是 21 世纪经济发展的三大技术之一，它也是最有可能产生突破性成就的新技术。世界各国竞相投巨资，集精英奋力开发纳米技术及其应用。

15 在现有技术中公开了许多有关银抗菌的实例，如在日本专利昭 54-151669 中，公开了一种杀菌性布，用含有铜、银（平均粒径 6 微米）的化合物单独或混合物的树脂溶液处理纱线，使该溶液均匀涂附在纱线的表面后再织成杀菌性布，该产品可作胶靴的衬里，帆布鞋和袜子。

在日本“加工技术”vol.17 NO.7 报导中，用铜和硫化物处理腈纶纤维，得腈纶—硫化铜复合物，其对金葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌、皮肤丝状白癣菌有抑菌能力。

中国发明专利 CN-87100231A，题目为“抗菌防臭纤维纱线及制造方法”，公开日为 1987 年 11 月 18 日，其公开了一种抗菌纱线，将腈纶纱线先后与铜、碱性绿-4 复合交联，产品对金葡萄球菌，MRSA、
25 白葡球菌、白色念珠菌等 10 个菌种有抑菌功能，其可用作抗菌防臭的内衣裤、袜、鞋垫和医药工业、食品工业的工作服。

日本专利平 3-136649，申请日为 1989 年 10 月 24 日，其公开了一种预防奶牛乳房炎的抗菌布。其将银离子与聚丙烯腈以配位键形式复合，产品对链球菌、葡萄菌等 6 种菌种有抑制作用，可用作擦拭奶牛
30 乳房乳头以预防奶牛的乳房炎的抗菌布。

但上述文献或报道均未涉及用纳米银及适当载体作为抗菌材料。

以上这些产品可能均有抗菌作用，但是抗菌谱不广、作用不明显，并且与本发明的方法等完全不同。

1991 年 Dr. Burrell 以银纳米晶体技术，系采用气相沉积镀层技术，将金属银（还混有 Cu 2—4%、Zn 6—8%、Pb 6—8%）以平面层的形式镀在聚乙烯的平面网状织物上。以此为基础开发了一种以银层为抗菌物料的治疗伤口感染，烧烫伤和慢性创伤的产品 Acticoat[®]。Acticoat[®]是以 Ag⁺和固态银的方式释出银。1 吋²的镀银层的银总面积为 2 吋²。其镀银层中不含 Ag₂O，且其释出的银为 Ag⁺和金属银。

美国专利 6087549 公开了一种织物上涂银的银敷料，作为治疗创伤和烧烫伤敷料。其产品商标为 Silvelon[®]。Silvelon[®]是采用自身催化无电学还原，氧化作用的涂层技术，将银涂在有三维立体结构的聚酰胺织物上。可以简单地想象 Silvelon[®]是将这三维立体结构的织物浸入涂料溶液中，而后进行自身催化无电学的还原、氧化反应而将银涂在织物上。银的组成为 99%金属银和 1%氧化银。Silvelon[®]释出的银质粒子为 100%银离子（Ag⁺）没有金属银。

发明概述

本发明的目的之一是开发一种纺织品，其具有广谱抗菌性能，其可以作为医用功能性产品和抗菌保健型产品。

本发明的目的之二是提供一种含纳米银的抗菌纺织品，其具有广谱抗菌性能，在水性介质中能持续地释放出银离子。

本发明的目的之三是提供一种含防集聚纳米银的抗菌纺织品，在本发明的纺织品上所含有的银质纳米颗粒是防集聚的，绝大部分颗粒是弥散分布的，粒径为 1-100 纳米的银质颗粒，该银质颗粒的表面是氧化银。

本发明的目的之四是提供一种能防止活性极强的银质超微粒子之间发生集聚的方法，用该方法可以生产出本发明的含防集聚纳米银的抗菌防集聚纳米银。

本发明的目的之五是提供一种生产本发明的具有广谱抗菌性能的防集聚纳米银纺织品的方法，即防集聚纳米银纺织品的生产方法。

在本发明的一个方面，提供了一种防集聚纳米银抗菌纺织品，其是在天然动、植物或合成纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银，其粒径为 1~100 纳米，该超微粒银的表层为 1~8 纳米的氧化银，核心为元素银。

5 在本发明的另一个方面，提供了一种生产防集聚纳米银抗菌纺织品的的方法，该方法包括下列步骤：

- 1) 配剂 A，以水溶液 A 的总体积计，其含有硝酸银 0.005-3M，氨水 0.002-1.5M，碱金属氢氧化物 0.01-0.2M；
- 2) 配剂 B，以水溶液 B 的总体积计，其含有弱还原剂 0.1-5M，硝酸
10 0.02-0.2M，乙醇 2-10M；
- 3) 将 10 体积份配剂 A 与 1 体积份配剂 B 混合，搅拌均匀后放置 10-40 分钟待用，将该药剂均匀喷渍到纺织品上，放入反应釜中，加入分散剂，氧化剂进行反应至足以使银颗粒表面产生至少一部分氧化银。

15 本发明的这些以及其它目的将通过下列详细说明和描述来进一步阐述。

附图说明

图 1-3 是现有技术的没有利用防集聚技术制备的纳米银的扫描电镜照片。

20 图 4 是根据本发明的防集聚技术制备的防集聚纳米银的扫描电镜照片。

图 5 是根据本发明的防集聚技术制备的防集聚纳米银质粒子的三维空间分布图像照片。

25 发明详述

在本发明的一个方面，提供了一种防集聚纳米银抗菌纺织品，其是在天然动、植物或合成纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银，其粒径为 1~100 纳米，该超微粒银的表层为 1~8 纳米的氧化银，核心为元素银。

30 在本发明中，本发明的抗菌纺织品，是在天然动、植物纺织材料或合成纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银，该纳米

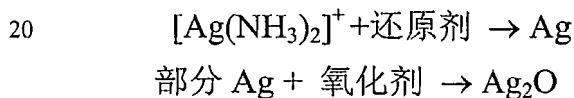
银的粒径为 1~100 纳米，表层为 1~8 纳米的氧化银，核心为元素银，银含量以织品重量为基础是 0.1~50 毫克/克。可用于本发明的天然动、植物纺织材料为常规纺织品，可以是棉、毛、麻和丝。可用于本发明的合成纺织材料是指合成化学纤维，包括粘胶纤维、醋酸纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维、锦纶、尼龙、涤纶、腈纶或丙纶等，
5 可以单独使用其中的一种，也可以使用上述产品的混纺织品，可以是织物形式，也可以是纤维或纱线形式。

本发明所用的纺织品可以是针织物、机织物、无纺布或纱线。

在本发明的另一个方面，提供了一种生产防集聚纳米银抗菌纺织
10 品的方法，该方法包括下列步骤：

- 1) 配剂 A，以水溶液 A 的总体积计，其含有硝酸银 0.005-3M，氨水 0.002-1.5M，碱金属氢氧化物 0.01-0.2M；
- 2) 配剂 B，以水溶液 B 的总体积计，其含有弱还原剂 0.1-5M，硝酸 0.02-0.2M，乙醇 2-10M；
- 15 3) 将 10 体积份配剂 A 与 1 体积份配剂 B 混合，搅拌均匀后放置 10-40 分钟待用，将该药剂均匀喷渍到织品上，放入反应釜中，并加入分散剂，氧化剂进行反应至足以使银颗粒表面产生至少一部分氧化银。

在本发明方法的反应原理如下：



上述的还原和氧化反应是本发明纳米银复合颗粒制备的关键。在本发明中，首先是将银离子还原成金属银，在此过程中，本发明选用了 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 作为原料溶液，这是因为由实验证明 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 比较稳定，
25 使还原反应不受溶液中其它杂质，如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 或 Cl^- 等离子的影响。银铵络离子溶液是将硝酸银溶于氨水中配制的，其反应式为 $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 。得到 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液后，加入还原剂，将织品浸渍于原料溶液中。

在本发明方法中，所用的碱金属氢氧化物可以是氢氧化钠或氢氧化钾，优选氢氧化钠。在本发明方法中，所用的弱还原剂优选是葡萄糖或抗坏血酸。
30

在本发明方法中，所进行的氧化处理的温度可根据氧化银的含量，所用多孔织物的不同而不同，只要加热至足以使银颗粒表面产生至少一部分氧化银即可，但要低于织物的燃点。氧化反应时间可根据所需氧化银含量，织品的量的不同而不同。织品的量大，氧化银的含量高，则氧化反应时间长，反之，则氧化反应时间短。例如，对全棉织品而言，加热至产品呈棕黄色即可。

本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品的生产方法，包括药剂的配制、对织品喷药剂、在反应釜中连续加入分散剂，氧化剂进行反应，然后清洗、离心脱水、干燥等步骤，全部步骤均在通风条件下进行，所述的药剂配置配方为（按 10 公斤织品计）：

配剂 A：硝酸银 0.005~0.3M，氨水 0.002~1.5M，氢氧化钠 0.01~0.2M，加水至总体积为 50 升：

配剂 B：葡萄糖或抗坏血酸 0.1~5M，硝酸 0.02~0.2M，乙醇 2~10M，加水至总体积为 5 升：

使用时将 10 体积份配剂 A 加上 1 体积份配剂混合均匀后放置 10~40 分钟后待用。将药剂均匀喷渍到织品上，放入反应釜中并连续加入分散剂，氧化剂进行反应，至产品呈棕黄色。

本发明的广谱抗菌纺织品，可制作成抗菌医用材料和抗菌纺织品，并可用于野外、战地、灾区、环保、交通、航空、航天、公共场所等领域中作为杀菌材料。

进一步地，本发明的产品可以作为治疗烧烫伤的医用（外）材料，和治疗外伤患者的皮肤感染和皮肤浅部真菌感染以及外科手术切口术后预防和治疗切口感染的材料，具有广谱抗菌性，长效性，杀灭耐药性致病菌，亲水性——遇水杀菌力更强、耐洗涤、无毒性、无刺激性、无过敏性、无耐药性等优异功能。尤其重要的是野外作业、爆炸伤、贯通伤、刀伤、灼伤，海水污染创面的战伤、洪水、火灾、地震等不良环境条件下的现场防治外伤感染。更重要的是本发明的产品能用于防治顽固性褥疮感染、烧烫伤创面感染、糖尿病，血管阻塞或其他原因引发的慢性溃疡等疑难性感染，也可作为日常生活保健用品，开创了纳米技术在人体抗感染领域应用的产业化范例。

本发明的再一方面，提供了一种在本发明的生产方法中，能防止

活性极强的纳米银质粒子之间发生集聚的方法，在生产过程中加入了分散剂以防止新生成的表面活性很强的纳米银粒子集聚。

5 本发明的技术在制作过程中，能防止新生成的表面活性很强的纳米级粒径的银质超微粒子之间发生集聚作用，从而防止生产粒径较大的银质粒子。经实验室制作、中试、并投产成功，生产运行和产品质量稳定，年产值预计可达 10 亿元（人民币）以上。

10 本发明的抗菌纺织品属于纳米材料学中在有机基质上分散了无机纳米微粒的有机--无机纳米复合材料。在本发明抗菌纺织品的载体选用上，我们从掌握的众多的可以作为载体的物料中，取用织品作为载体。有机载体为纺织品，无机材料则为粒径为 1~100 纳米的超微粒银，其可以作为功能性材料具体应用在人体防异味，抗感染领域。关于纳米材料的界定，除了粒径为 1~100 纳米外，还必须具备有此种纳米材料与宏观尺寸的同质材料相比，在某些重要性能上前者有远优于后者的特异功能。即要同时具有粒径 1~100 纳米和特异性能，两者缺一不可，
15 否则就不能界定为纳米材料。以粒径为 1~100 纳米超微粒子与同质的宏观微粒相比，前者的比表面极大，且与粒径大小成反比。例如：1 克本发明的纳米银微粒的表面积是 30 平方米，同时再加上表面效应即分布在粒子表面层的原子数迅速增加，导致原配位不足，不饱和键外露增多，原子的表面能增高，致使这些纳米级的超微粒子的化学活性
20 极强，因为当这些超微粒子刚刚生成的瞬间，不可避免的要发生相互碰撞，则此发生碰撞的两个，甚至多个超微粒就会发生集聚作用，由此导致生成粒径较大，能大于原粒径几倍，几十倍，几百倍的大粒子，甚至由于集聚作用而变成宏观尺寸的粒子，相应的其化学活性就大大降低，最终将失去纳米材料的性质。由此可见，本发明采用适当的化学和物理手段达到防止新生成的超微粒子间的集聚作用。这种防集聚
25 技术对于以化学法为主，物理法为辅的制作 1~100 纳米超微粒子的方法成功与否是至关重要的。为了确证防集聚技术的效果，我们对采用和未采用该技术的银质样品进行扫描隧道电子显微镜检测并照相，其效果是明显的，请参看扫描电镜照片图 1、图 2、图 3、图 4 和图 5。

30 扫描电镜照片图 1、图 2、图 3 为未采用防集聚技术的产品，图像中球状微粒的堆积物，其粒径远大于球状微粒的粒径。

扫描电镜照片图 4 为采用防集聚技术的抗菌纺织品的电子显微图像，清晰地显示出本发明的抗菌纺织品上绝大部分的超微粒子的粒径为 5~100 纳米，且分布整齐、均匀，照片中部有一条状隆起，但是可以清楚的看出它不是球状超微粒子堆积，据分析可能是载体中纤毛表面的微小隆起。从扫描电镜上观察，没有采用防集聚技术生产的银质粒子，发现有明显的团聚现象。图 1 是团聚的粒子，而图 2 和图 3 中有少量的纳米级细颗粒，但团聚现象严重。如果采用本发明的防集聚技术，加入分散剂，则可以防止这些纳米级的粒子集聚，由于减少了集聚，因此大量的颗粒都是弥散的，尺寸均匀的纳米级颗粒。从图 4 中可以明显看出，绝大部分的颗粒是纳米级颗粒，团聚很少。图 5 是根据本发明的防集聚技术制备的防集聚纳米银质粒子的三维空间分布图像照片，从中可以更清楚地看出，纳米银质粒子弥散分布于纤维上及纤维元之间。

此外为了测定抗菌纺织品上超微粒子的组成，经光电子能谱仪测定这些球形超微粒子其表层是 1~8 纳米厚的氧化银，其核心为元素银，用美国药典和英国药典所刊方法，测定本发明的抗菌纺织品上纳米银的银量为 0.1~50 毫克/克。

本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品的功能及其检测试验如下：

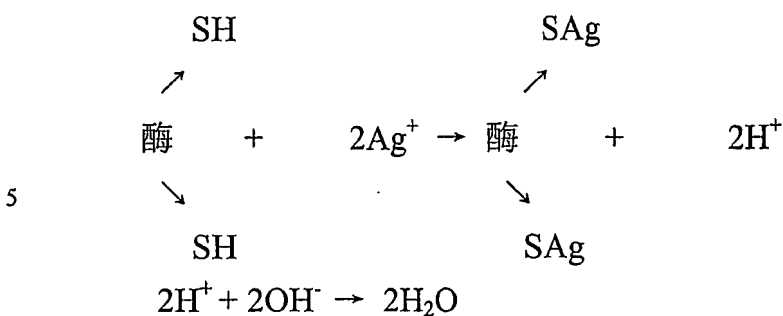
本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品经电子显微镜和光电子能谱仪测定，可见其银质粒子绝大部分的粒径为 1~100 纳米的超微粒子，组成为 $\text{Ag}_2\text{O}+\text{Ag}$ ，粒子的表层为 Ag_2O ，其核心为元素银，故可以明确地界定为纳米级粒径的银质粒子，至于是否有优异的特殊性能，将通过下述的各项检测来证实，检测结果见表 1 和表 2，检测方法为本领域公知的常规检测方法。

表 1 系由中国人民解放军全军医学检验中心微生物实验室检测。

表 2 系由上海医科大学华山医院细菌室检测。

本发明防集聚纳米银抗菌纺织品的抗菌机理为经典的抗菌机理：





由上可见纳米银质微粒的通过最经典的抗菌机理，把菌体中赖以生存的酶中的-SH基团置换成-SAg使酶丧失活性导致病菌死亡，且其生成物是酶2SAg和H₂O，不存在二次致病因素。

通过表1、表2所示的实验结果可以看出本发明的抗菌纺织品具有下列优越的特殊功能。

1. 抗菌的广谱性：

表1、表2所示的菌种，包括了格兰氏阳性菌，格兰氏阴性菌、真菌、芽胞和厌氧菌、如此广泛的抗菌谱，在现有的抗菌药物中是极为鲜见的。就表1和表2所涉及的菌种除去重复的计有38个菌种，且大部分的菌种是从耐药强的临床患者分泌液中分离出来的。

2. 长效性：

表1、表2所示的洗涤50次和20次是指本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品每次用肥皂手工搓洗清水漂洗50次和20次。洗涤100次是每次用清水搓洗计100次，经过洗涤的本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品，其抑菌性能无明显减退。

3. 本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品和8个抗菌药品对致病菌抑菌效果的比较：

表1所示为本发明抗菌纺织品(28)与红霉素(7)，氨苄西林(4)，头孢呋肟(4)，头孢他啶(15)，苯唑西林(2)，庆大霉素(6)，环丙沙星(14)8个抗菌药品同时进行体外抑菌试验。在每个药品名称后面的括号中的数字为该药品能抑菌的菌种数。由此可见抗菌纺织品的抗耐药性致病菌能力比这8个抗菌药品要优越得多。这对于打破当前的细菌的耐药性的增长，已使得抗生素的开发赶不上细菌耐药性增长的尴尬局面而是可以寄予希望的。由上可以预见本发明的抗菌纺织品

将可能逐步成为替代抗生素的替代品。

4. 亲水性——遇水杀菌力更强

从表 1, 表 2 可见 PNSF 经多次搓洗, 其抑菌力无明显减退, 其主要机理就是抗菌纺织品上的 Ag_2O 具缓释性能, 一般在有水存在的条件下, 甚至人体体表的湿度或敷用时的湿润状态的水量已足够使 Ag^+ 释出, 当 Ag^+ 达到 $0.5-5\text{ppm}[10^{-6}]$ 时即可达到 Ag^+ 的动态平衡, 而 Ag^+ 的最低抑菌浓度为 $2 \times 10^{-11}\text{M}$, 至于抗菌纺织品的抗菌机理和在抗菌过程中不会产生二次致病因素在前面“抗菌机理”的部分已经阐明。另外还进行了下述实验, 取 0.5 克抗菌纺织品, 每天用 500 毫升水浸泡, 每天换水一次, 45 天后该抗菌纺织品的抑菌力无明显减退。所以抗菌纺织品遇水抗菌力更强。这对当前烧烫伤湿疗法是很有利的。中国人民解放军全军医学检验中心和中国人民解放军第四军医大学及其附属西京医院的临床验证疗效很好, 中国人民解放军第四军医大学对海水污染的战伤的动物实验和模拟现场救治的研究, 证实本发明抗菌纺织品的疗效很好, 实属当今世界领先水平, 故特别适用于野外作业和战场等不良环境条件下防治伤口的感染。

5. 药代动力学研究

经国家北京新药安全评价研究中心和中国人民解放军医学检验中心药理科, 用小鼠、豚鼠和大耳白家兔为试验对象。用含防集聚纳米银的微粉为实验药品经皮肤急性毒性试验, 刺激性试验, 过敏性试验和小鼠急性毒性实验, 最大耐受量测定试验, 和蓄积毒性试验, 尤其是小鼠 (9 只) 单次灌胃给予抗菌微粉量为最大耐受量 925 毫克/公斤, 相当于人拟用临床量的 4625 倍, 给药后连续观察 14 天, 未发现中毒症状及死亡, 且生长情况较好。由此证实, 含防集聚纳米银的微粉无毒性, 无刺激性, 无过敏性, 无耐药性。

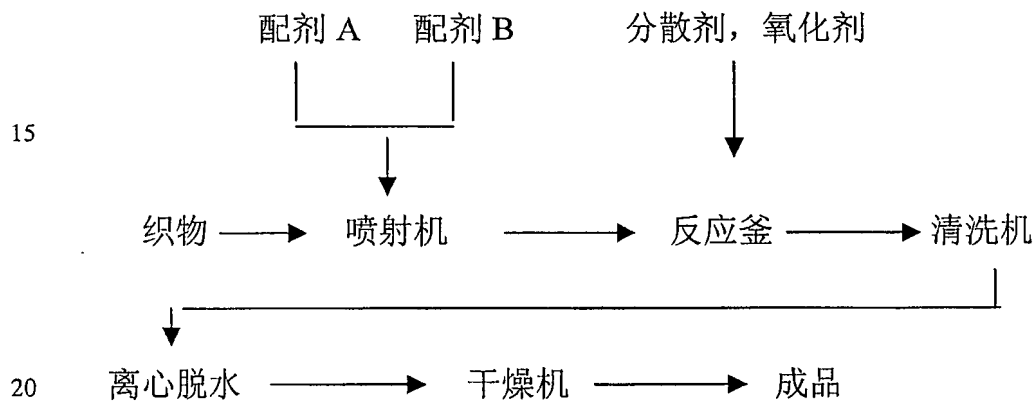
6. 抗菌纺织品与同质宏观粒径的银微粒的体外抑菌之对比。

以园径均为 6 毫米的小圈, 分别放置本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品和宏观粒径的纯银微粒, 前者的含银量仅为后者的 $10^{-3}-10^{-1}$ 。然而在体外抑菌的琼脂 MH 平板上, 前者的抑菌环为 12-20 毫米, 后者无抑菌环。由此可见在抑菌能力上, 宏观尺寸的同质的银微粒与本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品是无法比拟的。

综上所述,本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品的功能包括抗菌的广谱性,长效性,对具有耐药性致病菌的抑菌能力,亲水性一遇水杀菌力更强,无毒性(包括无蓄积毒性),无刺激性、无过敏性、无耐药性等方面都具有远优于当前常用的抗菌药品,也远优于宏观尺寸的同质的银纺织品,因此本发明防集聚纳米银抗菌纺织品上的银质粒子既符合粒径为 1-100 纳米同时又显示有特殊优越的抗菌性能。所以本发明抗菌纺织品上的银质粒子可以毫无疑问地界定为纳米银。

防集聚纳米银抗菌纺织品的实质就是采用了本发明的防集聚技术而造出在织物上均匀而牢固地附着了粒径 1-100 纳米的超微粒子的银质($\text{Ag}_2\text{O}+\text{Ag}$)粒子,即得抗菌织物。

本发明的工艺流程为:



在本发明中,可以连续方式加入分散剂,氧化剂或以间歇方式加入分散剂,氧化剂。在本发明中,织物及辅剂和添加剂均可以从市场购得,分散剂即本行业通用的防集聚剂,具体的品种可以从各种常规手册中查得,例如,可用异丙醇、十二烷基苯磺酸钠、琥珀酸酯磺酸钠、胶质钡或胶体钡、OP-10 三烷基磷酸酯类如磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三异戊酯、硫代磷酸三异辛酯等。在本发明中,所用的氧化剂包括 H_2O_2 、 KClO_4 和 NaClO_4 等,可以单独使用一种,也可以使用其混合物。氧化剂的量可以根据产品所需氧化银的含量,氧化剂种类的不同而不同。

在本发明中,所使用的设备均为专门设计制作的专用设备,织品的处理采用了本发明防集聚技术,在本发明中,所述的防集聚技术是指

银质粒子的防集聚技术。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明，但实施例仅用于说明并不能限制本发明范围。

5 实施例

在本发明若非特指所有的份、量均为以总重量为基础的重量单位，“M”为克分子浓度。

例 1

10 按以下量配制药液（按 10 公斤织品计）

配剂 A、 AgNO_2 0.3M, $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.15M, NaOH 0.1M

加去离子水至总体积为 50 升；

配剂 B 葡萄糖 4M, HNO_3 0.1M, 煮沸 1-5 分钟，冷却后加入乙醇使成 10M，体积为 5 升；

15 将 10 份配剂 A+1 份配剂 B(V/V)混匀后放置 10-40 分钟后即可供 10 公斤麻织品喷渍用，喷渍后使药液和织品混合均匀，进入反应釜，同时连续加入分散剂（OP-10），氧化剂(在充分通风条件下)进行化学和物理处理，至织品呈棕黄色，然后经清洗、离心脱水、干燥即得本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品。

20

例 2

按以下量配制药液（按 10 公斤织品计）

配剂 A、 AgNO_2 0.3M, $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.15M, NaOH 0.07M

加蒸馏水至总体积为 50 升；

25 配剂 B、抗坏血酸 4M, HNO_3 0.1M, 煮沸 1-5 分钟，冷却后加入乙醇使成 10M，体积为 5 升；

30 将 10 份配剂 A+1 份配剂 B(V/V)混匀后放置 10-40 分钟后即可供 10 公斤全棉织品喷渍用，喷渍后使药液和织品混合均匀，进入反应釜，同时连续加入十二烷基苯磺酸钠分散剂，氧化剂(在通风下)，加热保温，至织品呈棕黄色，然后经清洗、离心脱水、干燥即得本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品。

例 3

按以下量配制药液（按 10 公斤织品计）

配剂 A: AgNO_3 0.008M, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.08M, NaOH 0.05M

5 加蒸馏水至总体积为 50 升;

配剂 B: 抗坏血酸 0.12M, HNO_3 0.11M, 煮沸 1-5 分钟, 冷却后加入乙醇使成 6M, 体积为 5 升。

10 将 10 份配剂 A+1 份配剂 B (V/V) 混匀后放置 10-40 分钟后即可供 10 公斤全棉织品喷渍用, 喷渍后使药液和织品混合均匀, 进入反应釜, 同时连续加入十二烷基苯磺酸钠作为分散剂, 氧化剂 (在通风下), 进行化学和物理处理, 至织品呈棕黄色, 然后经清洗、离心脱水、干燥即得本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品。

例 4

15 按以下量配制药液（按 10 公斤织品计）

配剂 A: AgNO_3 0.1M, $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.08M, NaOH 0.05M

加去离子水至总体积为 50 升;

配剂 B: 抗坏血酸 0.12M, HNO_3 0.11M, 煮沸 1-5 分钟, 冷却后加入乙醇使成 6M, 体积为 5 升;

20 将 10 份配剂 A+1 份配剂 B(V/V)混匀后放置 10-40 分钟后即可供 10 公斤尼龙织品喷渍用, 喷渍后使药液和织品混合均匀, 进入反应釜, 同时连续加入十二烷基苯磺酸钠作为分散剂, 氧化剂(在通风下), 加热保温, 至织品呈棕黄色, 然后经清洗、离心脱水、干燥即得本发明的含纳米的银针纺织品。

25

例 5

按以下量配制药液（按 10 公斤织品计）

配剂 A: AgNO_3 0.3M, $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.15M, NaOH 0.07M

加蒸馏水至总体积为 50 升;

30 配剂 B: 抗坏血酸 4M, HNO_3 0.1M, 煮沸 1-5 分钟, 冷却后加入乙醇使成 10M, 体积为 5 升;

将 10 份配剂 A+1 份配剂 B(V/V)混匀后放置 10-40 分钟后即可供 10 公斤聚丙烯织品喷渍用，喷渍后使药液和织品混合均匀，进入反应釜，同时连续加入十二烷基苯磺酸钠作为分散剂，氧化剂(在通风下)，加热保温，至织品呈棕黄色，然后经清洗、离心脱水、干燥即得本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品。

本发明的防集聚纳米银抗菌纺织品可以开发出医用功能性产品和抗菌保健型针纺织品，经临床验证后可以供体外抗菌治疗体表创伤的医用功能性敷料，成为替代抗菌药品和中性敷料的首选产品。同时还涉及医疗卫生业和针纺织品产业，如医疗卫生业用的各类医用功能性针纺织品以及各个产业、领域中所用的抗菌型、保健的针纺织品。

表 1 防集聚纳米银抗菌纺织品与 8 种抗菌药物的抑菌结果

	菌名来源	防集聚纳米银抗菌纺织 品与对照组抑菌直径 (mm)					抗菌药物 MIC 法药敏结果						
		未 洗 涤	洗 涤 50 次	洗 涤 100 次	阴 性 对 照	红 霉 素	苯 唑 西 林	氯 苄 西 林	头 孢 唑 啉	头 孢 呋 肟	头 孢 他 啶	庆 大 霉 素	环 丙 沙 星
1	金黄色葡萄球菌 ATCC25923	18	15	15	7	24	S	S	S	S	S	S	S
2	大肠埃希菌 ATCC25922	13	13	12	7	10		S	S	S	S	S	S
3	铜绿假单胞菌 ATCC27853	12	12	12	7	6					S	S	S
4	产气荚膜梭菌 CMCC(B) 64606	10											
5	金黄色葡萄球菌 (MRSA)分泌物	17	15	15	7	6	R	R	R	R	R	R	R
6	表皮葡萄球菌 (MRSE)分泌物	18	15	46	7	6	R	R	R	R	R	R	R
7	化脓性链球菌 分泌物	9	8	8	7	6	S	S	S	S	S	S	S
8	淋病奈瑟菌 分泌物	10	10	10	7	31		S	S	S	S	S	S
9	大肠埃希菌 分泌物	17	14	14	7	6		R	R	R	R	R	R
10	阴沟肠杆菌 分泌物	9	8	8	7	11		R	R	R	R	R	R
11	产气肠杆菌 分泌物	14	12	13	7	6		R	R	R	R	R	R
12	铜绿假单胞菌 分泌物	15	15	15	7	6		R	R	R	R	R	R
13	嗜麦芽窄食单胞 菌分泌物	14	13	14	7	6		R	R	R	S	R	S
14	鲍曼不动杆菌 分泌物	13	12	12	7	19		R	R	R	S	S	S
15	肺炎克雷伯菌 分泌物	15	14	14	7	6		R	R	R	S	R	S
16	粘质沙雷菌 分泌物	16	13	14	7	6		R	R	R	R	R	S
17	费劳地枸橼酸杆 菌分泌物	11	10	11	7	6		R	R	R	R	R	R
18	雷积普国维登菌 分泌物	15	13	13	7	6		R	R	R	S	R	S

19	亲水气单胞菌分泌物	13	11	13	7	16	R	R	R	S	R	S
21	温和气单胞菌分泌物	14	12	12	7	17	R	I	I	S	R	S
21	创伤弧菌分泌物	17	15	15	7	6	R	R	R	S	I	S
22	奇异变形杆菌分泌物	11	10	10	7	9	R	R	R	S	R	R
23	普通变形杆菌分泌物	11	9	11	7	6	R	R	R	S	R	R
24	潘氏变形杆菌分泌物	10	9	10	7	6	R	R	I	S	R	S
25	白色念珠菌分泌物	21	20	20	7	6						
26	热带念珠菌分泌物	18	17	18	7	6						
27	近平滑念珠菌分泌物	20	19	20	7	6						
28	光滑球似酵母菌分泌物	27	26	26	7	6						

注：S：敏感，I：中介，R：耐药

表 2

菌株	空白	AB 织物			防集聚纳米银抗菌纺织品			
	织物	未洗	洗 20 次	高压	未洗	高压	洗 20 次	洗 50 次
绿脓杆菌	-	-	-	-	15	13	16	16
金黄色葡萄球菌	-	-	-	-	15	17	15	15
大肠杆菌	-	-	-	-	13	14	18	15
MRSA	-	-	-	-	14	14	17	15
蜡样杆菌	-	-	-	11	13	13	15	15
创伤弧菌	-	-	-	-	16	16	16	16
白色念珠菌	-	21	-	-	11	11	11	11
B 群溶血性链球菌	-	-	-	-	11	11	12	11
嗜麦芽假单胞菌	-	-	-	-	12	12	15	14
硝酸盐阴性杆菌	-	-	-	-	14	14	13	15
丙型副伤寒沙门氏菌		12	-	-	12	14	19	14
亚利桑那菌	-	-	-	-	14	14	15	14
枸橼酸杆菌	-	-	-	-	14	14	15	13
肺炎杆菌	-	-	-	-	13	13	17	13
枯草杆菌	-	-	-	-	12	12	12	12
摩根氏菌	-	-	-	10	12	12	12	12
粪产硷杆菌	-	-	-	-	14	12	16	16
斯氏普图菲登氏菌	-	-	-	-	12	12	14	13
阴沟肠杆菌	-	-	-	-	13	13	13	13
淋球菌					11	11	11	11

注：AB 织物为 CN-87100231A 公开的织物

权利要求

1. 一种防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于在天然动、植物或合成
纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银，其粒径为 1~100
5 纳米，该超微粒银的表层为 1~8 纳米的氧化银，核心为元素银。
2. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于所述纺
织品是采用防集聚方法生产的，在其生产过程中加入了分散剂以防止
新生成的表面活性很强的纳米银粒子集聚。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于在天然
动、植物纺织材料的纤维元间和纤维上牢固地附着有超微粒银，银含
量以织品重量为基础是 0.1~50 毫克/克。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于所述的
天然动、植物或合成纺织品是棉、毛、麻、丝、合成化学纤维或上述
的混纺纺织品。
5. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于所述纺
20 织品可以是针织物、机织物、无纺布或纱线。
6. 如权利要求 4 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于所述合
成化学纤维包括粘胶纤维、醋酯纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚烯
烃纤维、锦纶、尼龙、涤纶、腈纶或丙纶。
- 25 7. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于该纺织
品上的银质粒子是以银铵络离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 为原材料制备的。
8. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品，其特征在于该纺织
30 品上的银质粒子是采用还原氧化方法制备的。

9. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品, 其特征在于该抗菌纺织品能在含水介质中以动态平衡的方式持续释放出银离子, 而无零价银释出。

5 10. 如权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品, 其特征在于该抗菌纺织品足以在含水介质中产生 12-20 毫米的抑菌环。

11. 一种生产权利要求 1 所述防集聚纳米银抗菌纺织品的方法, 其特征在于包括下列步骤:

- 10 1) 配制配剂 A, 以水溶液 A 的总体积计, 其含有硝酸银 0.005-3M, 氨水 0.002-1.5M, 碱金属氢氧化物 0.01-0.2M;
- 2) 配制配剂 B, 以水溶液 B 的总体积计, 其含有弱还原剂 0.1-5M, 硝酸 0.02-0.2M, 乙醇 2-10M;
- 15 3) 将 10 体积份配剂 A 与 1 体积份配剂 B 混合, 搅拌均匀后放置 10-40 分钟待用, 将该药剂均匀喷渍到纺织品上, 放入反应釜中, 并加入分散剂, 氧化剂进行反应至足以使银颗粒表面产生至少一部分氧化银。

20 12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于包括在制作过程中采用防止活性极强的银质超微粒子之间发生集聚的步骤。

13. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于可以连续方式加入所述分散剂。

25 14. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于可以间歇方式加入所述分散剂。

15. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述纺织品是天然动、植物或合成纺织品。

30 16. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述纺织品可以是针织物、机织物、无纺布或纱线。

17. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于所述天然动、植物或合成纺织品是棉、毛、麻、丝、合成化学纤维或上述的混纺纺织品。

5 18. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于所述合成化学纤维包括粘胶纤维、醋酯纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维、锦纶、尼龙、涤纶、腈纶、聚丙烯或丙纶。

10 19. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述碱金属氢氧化物是氢氧化钠或氢氧化钾。

20. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述弱还原剂是葡萄糖或抗坏血酸。

15 21. 由权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品制备的医用抗菌功能性用品的功能层。

20 22. 如权利要求 21 所述的医用抗菌功能性用品, 其特征在于包括创伤包扎用品。

23. 如权利要求 21 所述的医用抗菌功能性用品, 其特征在于所述创伤包扎用品包括创伤贴、纱布、敷料、胶布、创可贴、绷带或三角巾。

25 24. 由权利要求 1 所述的防集聚纳米银抗菌纺织品制备的保健抗菌功能性用品。

图 1



图 3



图 2

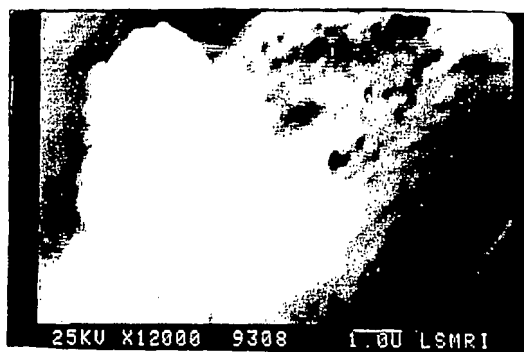
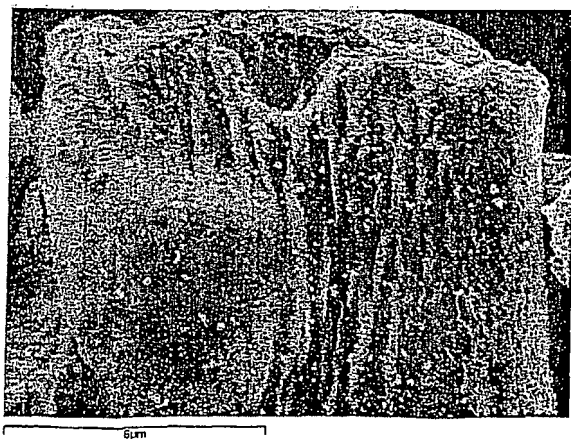


图 4



图 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN02/00427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ D06M11/64; D06M11/58; D06M11/83; D06M23/00; C22B11/00; D02G3/44
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ D06M ; C22B; D02G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNKI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC-WPI-PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN,A,1241662 (JIANG J, et al) 19. Jan. 2000 (19.01.2000)	1-9, 21-24
X	CN,A,1201666 (XIKE GROUP CO LTD NANJING) 18. Apr. 2001 (18.04.2001)	1-9, 21-24
P,X	CN,A,1348032 (XIKE GROUP CO LTD NANJING) 08. May 2002 (08.05.2002)	1-9, 21-24
A	CN,A,1082645 (JIANG J) 23. Feb. 1994 (23.02.1994)	1-24
A	JP,A,11158746 (TEIJIN LTD) 15. Jun. 1999 (15.06.1999), Abstract	1-24
A	WO,A1,0049219 (FOXWOOD RES LTD) 24. Aug. 2000 (24.08.2000), Abstract	1-24
A	FR,A,2239539 (RHONE-POUL-ENC TEXTILE) 04. Apr. 1975 (04.04.1975), Abstract	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"I" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
 21.Mar. 2003 (11.03.2003)

Date of mailing of the international search report
 17 APR 2003 (17.04.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
 6 Xitueheng Rd., Jilmen Bridge, Haidian District,
 100088 Beijing, China
 Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62093058



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00427

CN,A,1241662	19-01-2000	NONE	
CN,A,1291666	18-04-2001	NONE	
CN,A,1348032	08-05-2002	NONE	
CN,A,1082645	23-02-1994	NONE	
JP,A,11158746	15-06-1999	NONE	
WO,A1,0049219	24-08-2000	EP,A1,1157158	28-11-2001
		AU,A,200025654	04-09-2000
FR,A,2239539	04-04-1975	DE,A,2437157	13-02-1975
		BE,A,818341	31-01-1975
		NL,A,7410125	04-02-1975
		SE,A,7409903	03-03-1975
		NO,A,7402775	03-03-1975
		DK,A,7404099	01-04-1975
		FL,A,7402301	01-04-1975
		JP,A,50045057	22-04-1975
		GB,A,1445772	11-08-1976
		CH,A,586755	15-04-1977
		SU,A,544389	25-07-1977
		AT,A,7406318	15-03-1979
		CA,A,1056231	12-06-1979
		US,A,4362779	07-12-1982

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00427

A. 主题的分类

IPC⁷ D06M11/64; D06M11/58; D06M11/83; D06M23/00; C22B11/00; D02G3/44

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁷ D06M; C22B; D02G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNKI

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

EPODOC-WPI-PAJ

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN,A,1241662 (蒋建华 等) 19. 1 月 2000 (19.01.2000)	1-9, 21-24
X	CN,A,1291666 (XIKE GROUP CO LTD NANJING) 18.4 月 2001 (18.04.2001)	1-9, 21-24
P,X	CN,A,1348032 (XIKE GROUP CO LTD NANJING) 08.5 月 2002 (08.05.2002)	1-9, 21-24
A	CN,A,1082645 (蒋建华) 23. 2 月 1994 (23.02.1994)	1-24
A	JP,A,11158746 (TEIJIN LTD) 15.6 月 1999 (15.06.1999) 摘要	1-24
A	WO,A1,0049219 (FOXWOOD RES LTD) 24.8 月 2000 (24.08.2000) 摘要	1-24
A	FR,A,2239539 (RHONE POULENC TEXTILE) 04.4 月 1975(04.04.1975) 摘要	1-24

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在哪个申请日当天或之后公布的在案的申请或专利

"I" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类型文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

21. 3 月 2003 (21.03.2003)

国际检索报告邮寄日期

17. 4月 2003 (17. 04. 03)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

印姚文

电话号码: 86-10-62093058

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN02/00427

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN,A,1241662	19-01-2000	NONE	
CN,A,1291666	18-04-2001	NONE	
CN,A,1348032	08-05-2002	NONE	
CN,A,1082645	23-02-1994	NONE	
JP,A,11158746	15-06-1999	NONE	
WO,A1,0049219	24-08-2000	EP,A1,1157158	28-11-2001
		AU,A,200025654	04-09-2000
FR,A,2239539	04-04-1975	DE,A,2437157	13-02-1975
		BE,A,818341	31-01-1975
		NL,A,7410125	04-02-1975
		SE,A,7409903	03-03-1975
		NO,A,7402775	03-03-1975
		DK,A,7404099	01-04-1975
		FI,A,7402301	01-04-1975
		JP,A,50045057	22-04-1975
		GB,A,1445772	11-08-1976
		CH,A,586755	15-04-1977
		SU,A,544389	25-07-1977
		AT,A,7406318	15-03-1979
		CA,A,1056231	12-06-1979
		US,A,4362779	07-12-1982